

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФОСФАТОВ $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ СО СТРУКТУРОЙ ВИТЛОКИТА

Никифоров И.В., Дейнеко Д.В., Петрова Д.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, deynekomsu@gmail.com

В настоящее время технология производства белых светодиодов (White Light Emitting Diode – WLED), преобразованных люминофорами, активно используется в освещении, медицинском приложении, автомобильной промышленности и других областях, за счет низкого потребления электрической энергии, высокой эффективности электрооптического преобразования, экологичности, надежности и долговечности [Guo, 2017; Wei, 2012; Wang, 2017].

До сих пор наиболее распространенным методом получения WLED является смешение $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ люминофоров, излучающих в желтой области, возбуждаемых синим чипом InGaN. Тем не менее, из-за отсутствия красного излучения в спектре, этот метод страдает от низкого индекса цветопередачи белого света и проблем с подбором цветовой температуры, а так же такие композиции не могут соответствовать общим требованиям к освещению, что ограничивают их дальнейшее применение [Chen, 2015; Grigorjevaite, 2016]. В этом случае некоторые красные люминофоры добавляются в эту систему для решения вышеуказанных проблем. Многие исследования показывают, что сульфидные и нитридо-силикатные люминофоры используются в качестве красно-излучающего компонента в этой системе. Однако, эти люминофоры страдают от плохой химической стабильности и слабой эффективности, или требуют сложных синтетических решений [Guo, 2011]. В качестве альтернативы существуют другой метод производства WLED, заключающийся в использовании трихромных люминофоров [Huang, 2009], которые стимулируются ультрафиолетовым излучающим светодиодным чипом. Очевидное преимущество этого метода в том, что ближний ультрафиолетовый светодиодный чип имеет гораздо более широкий спектр, чем InGaN. В то время как некоторые эффективные синие ($\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$) и зеленые ($(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$) уже имеют широкое техническое применение, поиск подходящих и недорогих красных люминофоров, способных обладать высокой эффективностью и химической устойчивостью при УФ-возбуждении остается основной задачей.

Как известно, трехвалентные ионы европия (Eu^{3+}) действуют как одни из самых популярных

активаторов для редкоземельных элементов (РЗЭ), допированных в различных матрицах. На основе характеристик излучения ион Eu^{3+} имеет чистое эмиссионное излучение при ~ 615 нм, которое исходит из $^5\text{D}_0$ возбужденного состояния до нижнего состояния $^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$). Еще одним важным экономическим преимуществом является то, что Eu^{3+} может возбуждаться доступными ближний УФ или синими диодами [Garcia, 2017]. Катион Sm^{3+} также является хорошо известным активатором для многих различных неорганических решеток, обеспечивающих видимую эмиссию, связанную с его $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) переходами [Wang, 2015]. Ион Sm^{3+} ($4f^5$) демонстрирует эффективное излучение в видимой и ближней инфракрасной области так как его уровень $^4\text{G}_{5/2}$ показывает различные излучающие каналы [Gheorghe, 2014].

Совместное легирование может изменять структуру, морфологию и свойства люминесцентных материалов. Некоторые со-допанты с небольшим содержанием благоприятно влияют на люминесцентную эффективность. Чтобы улучшить цветовые координаты и интенсивность излучения Eu^{3+} , ионы переходных металлов или редкоземельных ионов, таких как Sm^{3+} , часто вносят в качестве сенситизаторов, а перенос энергии играет ключевую роль в процессе сенситизации [Li, 2014].

Следует отметить, что концентрационное тушение – распространенный феномен для РЗЭ-допированных систем, вследствие того, что энергия возбуждения может расходоваться на безызлучательные переходы при высокой концентрации допирующего катиона. Однако, в композициях на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, структурный тип витлокита [Belik, 2017] содержание вводимого катиона Eu^{3+} может достигать 100% с отсутствием концентрационного тушения. Структурный тип витлокита хорошо изучен, химически, термически стабилен.

В работе был синтезирован ряд твердых растворов на основе минерала витлокита $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ методом твердофазного синтеза. Все вещества обладают пространственной группой $R\text{-}3c$, $Z = 21$ [Belik, 2017].

Были исследованы оптические свойства ряда твердых растворов (рис. 1). На спектре излучения

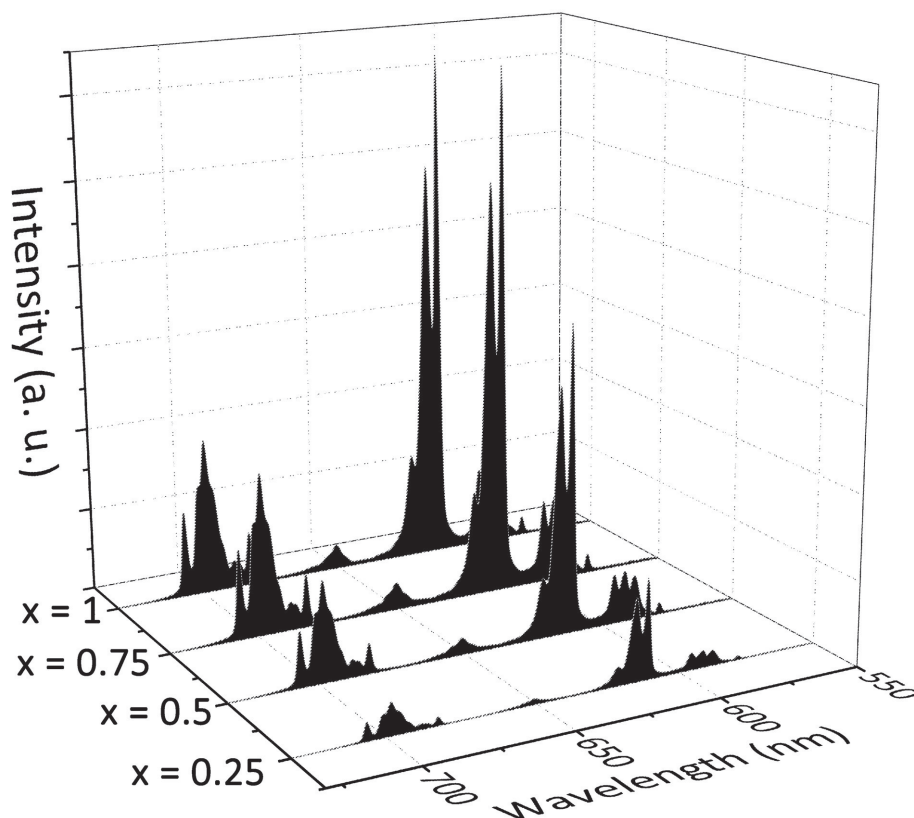


Рис. 1. Спектры излучения фотолюминесценции для $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм

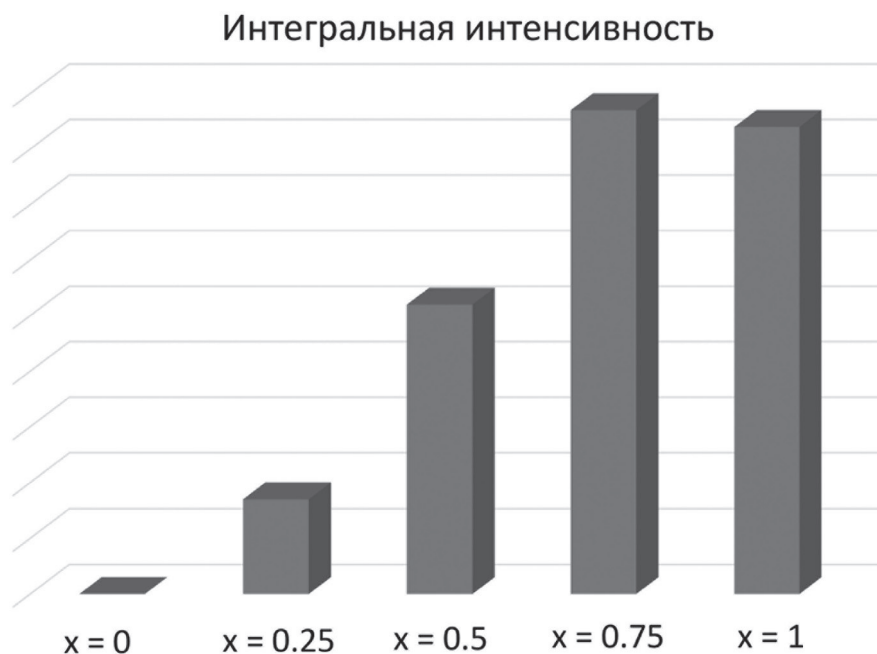


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции для $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$ при $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм

присутствуют характерные линии, принадлежащие внутрицентровым 4f-4f переходам катиона европия.

При введении допирующего катиона европия наблюдается рост интегральной интенсивности спектра (рис. 2) А так же видно, что с увеличением содержания европия (увеличение x) возрастает интенсивность перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ при 615 нм. Следует

также отметить, что при повышении концентрации Eu^{3+} до $x = 1$ начинается концентрационное тушение люминесцирующих центров и интегральная интенсивность немного падает, по сравнению с $x = 0.75$, что свидетельствует об оптимальном соотношении катионной части для осуществления процессов переноса энергии с катиона самария на катион европия.

Установлено, что повышение концентрации люминесцентного иона возможно до предельной величины, соответствующей $x = 0.75$. Дальнейшее увеличение люминесцентных центров ведет к концентрационному тушению и отсутствию положительного влияния самария на процессы переноса энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-13-10340).

ЛИТЕРАТУРА

1. Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D.V., Savon A.E., Baryshnikova O.V., Zhukovskaya E.S., Dorbakov N.G., Katsuya Y., Tanaka M., Stefanovich S.Yu., Hadermann J., Lazoryak B.I. Antiferroelectric properties and site occupations of R^{3+} cations in $Ca_8MgR(PO_4)_7$ luminescent host materials // J. Alloy. Compd. 2017. 699. P. 928–937.
2. Chen J., Liu Y., Mei L., Liu H., Fang M., Huang Z. Crystal structure and temperature-dependent luminescence characteristics of $KMg_4(PO_4)_3:Eu^{2+}$ phosphor for white light-emitting diodes // Sci. Rep. 2015. 5.
3. Garcia C., Oliva J., Garcia-Lobato M., Martínez A., Ochoa-Valiente R., Hirata G. Red-emitting $SrGe_4O_9:Eu^{3+}$ phosphors obtained by combustion synthesis // Ceram. Int. 2017. 43. P. 12876–12881.
4. Gheorghe C., Lupei A., Voicu F.M., Tiseanu C. Emission properties and site occupation of Sm^{3+} ion doped Lu_2O_3 translucent ceramics // J. Alloy. Compd. 2014. 588. P. 388–393.
5. Grigorjevaite J., Katelnikovas A. Luminescence and luminescence quenching of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Eu^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. 8. P. 31772–31782.
6. Guo Y., Park S.H., Choi B.C., Jeong J.H., Kim J.H. Effect of La^{3+} ion doping on the performance of Eu^{2+} ions in novel $Sr_3CeNa(PO_4)_2SiO_4$ phosphors // J. Alloy. Compd. 2017. P. 724 763–773.
7. Guo H., Zhang H., Wei R., Zheng M., Zhang L. Preparation, structural and luminescent properties of $Ba_2Gd_2Si_4O_{13}:Eu^{3+}$ for white LEDs // Opt. Express. 2011. 19. P. A201–A206.
8. Huang J., Zhou L., Pang Q., Gong F., Suna J., Wang W. Photoluminescence properties of a novel phosphor $CaB_2O_4:Eu^{3+}$ under NUV excitation // Luminescence. 2009. 24. P. 363–366.
9. Li L., Leng Z., Zi W., Gan S. Hydrothermal Synthesis of $SrMoO_4:Eu^{3+}$, Sm^{3+} Phosphors and Their Enhanced Luminescent Properties Through Energy Transfer // J. Electron. Mater. 2014. 43. P. 2588–2596.
10. Wang L., Guo H., Wei Y., Noh H.M., Jeong J.H. White luminescence and energy transfer process in Bi^{3+}, Sm^{3+} co-doped $Ca_3Al_2O_6$ phosphors // Opt. Mater. 42 (2015) 233–236.
11. Wang X., Wang Y., Marques-Hueso J., Yan X. Improving optical temperature sensing performance of Er^{3+} doped Y_2O_3 microtubes via co-doping and controlling excitation power // Sci. Rep. 2017. 7. P. 758.
12. Wei R., Ma C., Wei Y., Gao J., Guo H. Tunable white luminescence and energy transfer in novel Cu^{+}, Sm^{3+} co-doped borosilicate glasses for W-LEDs // Opt. Express. 2012. 20. P. 29743–29750.